

Передача энергии от Tb^{3+} к Eu^{2+} в кристаллах $Ga_2S_3:(Eu^{2+}, Tb^{3+})$

© О.Б. Тагиев^{†*}, Х.Б. Ганбарова[†]

[†] Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

* Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в г. Баку, Az-1141 Баку, Азербайджан

(Получена 13 марта 2014 г. Принята к печати 12 мая 2014 г.)

Исследована фотолюминесценция кристаллов Ga_2S_3 , активированных как отдельными ионами Eu^{2+} и Tb^{3+} , так и ионами обоих типов, в области температур 77–300 К. Установлено, что наблюдаемая широкополосная фотолюминесценция кристаллов $(Ga_2S_3)_{0.95}(Eu_2O_3)_{0.05}$ в области 77–300 К с максимумом при 545 нм связана с внутрицентровыми переходами $4f^65d-4f^7(^8S_{7/2})$ ионов Eu^{2+} , а фотолюминесценция с максимумами при 492, 544, 584, 625 и 680 нм кристаллов $(Ga_2S_3)_{0.99}(Tb_2O_3)_{0.01}$ обусловлена внутрицентровыми переходами $5d \rightarrow ^2F_j$ ($j = 6-2$) ионов Tb^{3+} . Показано, что исчезновение полос фотолюминесценции ионов Tb^{3+} в кристаллах $(Ga_2S_3)_{0.94}(Eu_2O_3)_{0.05}(Tb_2O_3)_{0.01}$ связано с передачей энергии возбуждения от иона Tb^{3+} к иону Eu^{2+} , т. е. ион Tb^{3+} является сенсбилизатором фотолюминесценции иона Eu^{2+} .

1. Введение

Введение примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) необходимо для получения большего квантового выхода излучения при оптической и электрической накачке кристаллов Ga_2S_3 , при которой осуществляется эффективная передача энергии возбужденных носителей $4f$ -электронам.

Многообразие излучательных переходов РЗЭ позволяет реализовать как практически любой требуемый цвет свечения, так и лазерную генерацию [1]. Существенная особенность исследуемых материалов заключается в отсутствии сильного концентрационного тушения (до 7 мол% примеси) для ряда уровней, участвующих в генерации [2,3].

Известно, что Ga_2S_3 имеет разнообразные кристаллические дефектные структуры. Изолированный атом серы имеет конфигурацию валентных электронов s^2p^4 и стремится в соединениях к наиболее стабильной 8-электронной конфигурации s^2p^6 , однако известно большое число соединений, в которых атомы халькогенидов отдают часть электронов на металл с образованием sp^3 -конфигурации, как в Ga_2S_3 [4].

Ga_2S_3 , как и другие халькогениды галлия, обладает высокой фоточувствительностью, люминесценцией и другими важными физическими свойствами [5].

Твердые растворы системы $(Ga_2S_3)_{1-x}(M_2O_3)_x$ (M — Eu, Sm, Tb) впервые синтезированы авторами [6,7]. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии. В [8] приведены результаты исследования люминесценции ионов Sm^{2+} в кристаллах Ga_2S_3 при 78–450 К. Показано, что в спектре излучения кристалла $Ga_2S_3:Sm^{2+}$ наблюдаются узкие полосы с максимумами при 610, 657, 829 нм, которые связаны с излучательными переходами $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ соответственно. Люминесцентные свойства двухвалентных ионов европия, введенных в Ga_2S_3 ,

рассмотрены в [9,10] в области температур 77–300 К. В спектре обнаружена полоса с максимумом при 545 нм (полуширина 0.13 эВ), обусловленная переходом $4f^65d \rightarrow ^8S_7(4f^7)$ ионов Eu^{2+} . Работа [9] посвящена исследованию спектров люминесценции $Ga_2S_3:Tb_2O_3$ в интервале температур 77–300 К, где показано, что наблюдаемое узкополосное излучение в области длин волн 400–750 нм связано с внутрицентровыми переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (492 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (584 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (625 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ (680 нм) иона Tb^{3+} .

Целью данной работы является исследование взаимодействия между ионами Eu и Tb в кристалле Ga_2S_3 . Для этого нами получены кристаллы $Ga_2S_3:Tb_2O_3$, $Ga_2S_3:Eu_2O_3$, $Ga_2S_3:(Eu_2O_3, Tb_2O_3)$ и исследованы спектры люминесценции и возбуждения, а также кинетика фотолюминесценции кристаллов $Ga_2S_3:Tb_2O_3$ и $(Ga_2S_3)_{0.94}(Eu_2O_3)_{0.05}(Tb_2O_3)_{0.01}$.

2. Методика эксперимента

Для создания эффективных люминесцентных центров в $(Ga_2S_3)_{0.95}(Eu_2O_3)_{0.05}$ в процессе синтеза вводилась примесь Tb в виде Tb_2O_3 . Содержание окиси тербия изменялось от 1 до 7 ат%. Сплавы синтезировали в откачанных до давления 10^{-4} Па ампулах при 1400 К с периодическим перемешиванием. Образцы возбуждались излучением импульсного азотного лазера LazerLN 1000 с энергией 1.4 Дж, длительностью импульса 0.5 нс, с длиной волны $\lambda_{ex} = 337.1$ нм. Спектры люминесценции регистрировались на спектрометре HR 460, приемником излучения служил детектор CCD.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлен спектр фотолюминесценции (ФЛ) кристалла $Ga_2S_3:1\%Tb_2O_3$ при температурах 77

[†] E-mail: Oktay58@mail.ru

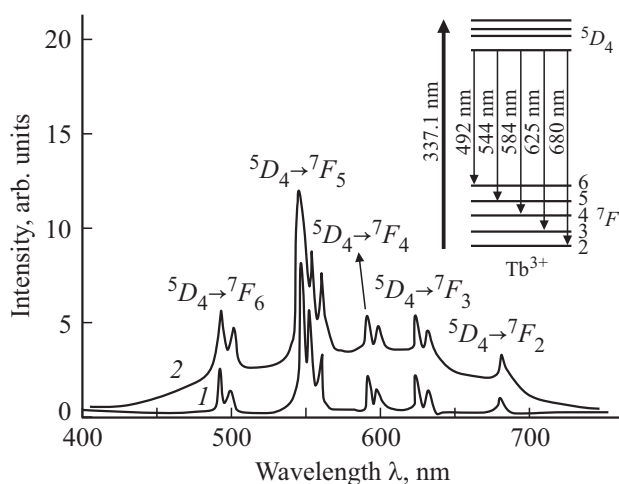


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{Ga}_2\text{S}_3:1\%\text{Tb}_2\text{O}_3$ при температурах 77 (2) и 300 К (1).

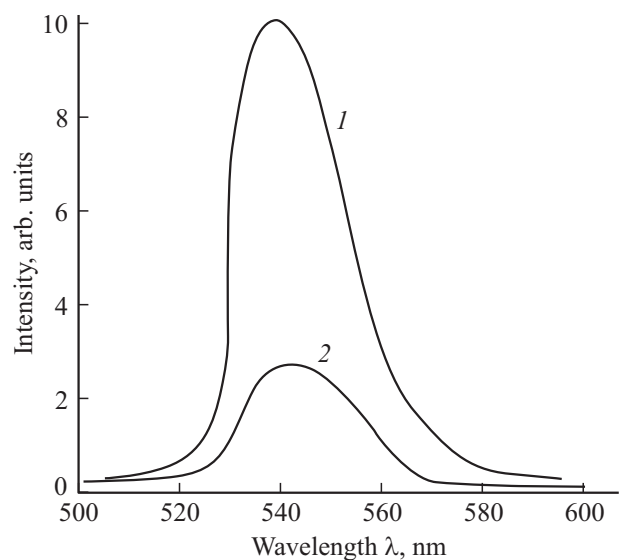


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{Ga}_2\text{S}_3:5\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ при температурах 77 (1) и 300 К (2).

и 300 К ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм). Спектр люминесценции представляет собой типичное излучение ионов Tb^{3+} , обусловленное переходами $4f-4f$ с возбужденного уровня 5D_4 на уровни 7F_j ($j = 6-2$, вставка на рис. 1) в виде интенсивных полос с максимумами при 492, 544, 584, 625 и 680 нм. Характерной особенностью люминесценции катионов Tb^{3+} в Ga_2S_3 является довольно высокая интенсивность их излучения даже в области комнатных температур [11]. С понижением температуры до 77 К энергетическое положение максимумов не меняется. С ростом температуры интенсивность всех полос, кроме полосы с максимумом при 544 нм, резко уменьшается.

Как видно из рис. 2, спектр люминесценции кристалла $\text{Ga}_2\text{S}_3:5\%\text{Eu}_2\text{O}_3$ при температурах 77 и 300 К ($\lambda_{\text{ex}} = 337.1$ нм) представляет собой широкую полосу

с максимумом при 545 нм и полушириной 0.13 эВ при 300 К.

В случае, если в системе содержится более одного РЗЭ, могут возникнуть неаддитивные эффекты, являющиеся результатом их взаимодействия. Вследствие перестройки системы энергетических уровней взаимодействие может проявляться в изменении спектров поглощения и излучения, времени жизни возбужденного состояния, вероятности энергетических переходов и ряда других свойств. При сравнительно малых концентрациях взаимодействие выражается главным образом в передаче энергии от одного РЗЭ к другому, вследствие чего наблюдается тушение одного или обоих взаимодействующих ионов, в частности концентрационное тушение, гашение одного и сенсбилизация другого и, как правило, изменение длительности свечения. При больших концентрациях или в случае отклонения от статистического распределения ионов РЗЭ в решетке кристалла наблюдаются другие признаки взаимодействия, такие как смещение линий и перераспределение энергии в них, появление новых линий и исчезновение старых. В одной из развиваемых в данном направлении теорий [12–15] основное внимание уделяется вопросу сенсбилизированной люминесценции, при которой имеет место переход энергии с разрешенного уровня сенсбилизатора на запрещенный уровень активатора. При поглощении активатором света, испускаемого сенсбилизатором, передача энергии происходит до испускания света. Это проявляется в изменении спектра излучения сенсбилизатора (рис. 3). Из рис. 3 видно, что излучение охватывает спектральную область 470–640 нм. С ростом температуры интенсивность полос незначительно уменьшается, полуширина увеличивается, а энергетическое положение максимума (545 нм) не меняется. В этом спектре максимумы, характерные для спектра $\text{Ga}_2\text{S}_3:\text{Tb}^{3+}$, не наблюдаются. Увеличивается интенсивность полосы

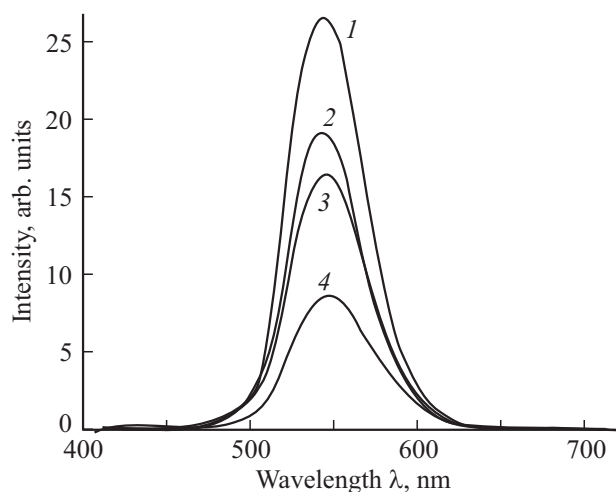


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции кристалла $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.94}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Tb}_2\text{O}_3)_{0.01}$ при температурах 77 (1), 150 (2), 240 (3), 300 К (4).

с максимумом 545 нм, наблюдаемой в спектре ФЛ Ga₂S₃:Eu₂O₃, которая обусловлена внутрицентровыми переходами 4f⁶5d → 4f⁷(⁸S_{7/2}) иона Eu²⁺ [9]. Полное отсутствие излучения ионов Tb³⁺, а также передачи им энергии способствует уменьшению времени жизни (τ) возбужденного состояния сенсibilизатора, что ускоряет наблюдаемое затухание люминесценции. Это вызвано тем, что τ определяется как константой скорости излучательного перехода сенсibilизатора в основное состояние (α_u), так и константой скорости передачи энергии активатору (α_p) [16]:

$$\tau = \frac{1}{\alpha_u + \alpha_p} = \frac{1}{\tau_u^{-1} + \tau_p^{-1}},$$

где τ_u = 1/α_u — время жизни возбужденного сенсibilизатора, τ_p — время передачи энергии. Поскольку α_u + α_p > α_u, то τ < τ_u (рис. 4). Экспериментальные значения времени жизни носителей заряда в кристаллах Ga₂S₃:Tb₂O₃ и Ga₂S₃:(Eu₂O₃,Tb₂O₃) соответственно равны 501 и 134 нс.

В большинстве кристаллов, активированных ионами Eu²⁺, первый возбужденный уровень конфигурации 4f⁷(⁶P_J), положение которого на шкале волновых чисел ~ 27 500 см⁻¹ [17], не обнаруживается в оптических спектрах. Причина заключается в том, что в этой же области расположена группа широких уровней ⁸H, ⁸G, ⁸F смешанной 4f⁶5d-конфигурации, связанных с основным состоянием ⁸S_{7/2} разрешенными оптически переходами. Как отмечалось в работе [18], при уменьшении кристаллического поля уровни ⁸H, ⁸G, ⁸F смещаются в область высоких энергий, создавая тем самым условия, благоприятствующие наблюдению узкополосных переходов f-f. Ион Tb³⁺ имеет основную конфигурацию 4f⁸, которой соответствует основной нижний уровень ⁷F₆ и возбужденные конфигурации 4f⁷5d, 4f⁷6s, 4f⁷6p. Состояния конфигурации

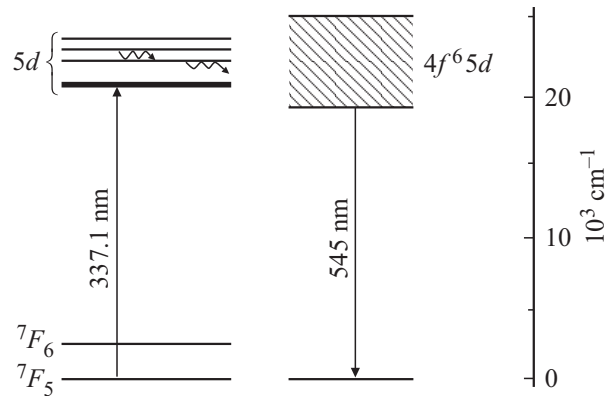


Рис. 5. Схема передачи энергии от иона Tb³⁺ к иону Eu²⁺ в кристалле Ga₂S₃:(5%Eu₂O₃,1%Tb₂O₃).

4f⁷(⁸S)5d свободного иона Tb³⁺ расположены от основного уровня ⁷F₆ на 52 000–64 000 см⁻¹, а состояния следующей возбужденной конфигурации 4f⁷(⁸S)6s расположены на 85 000–88 000 см⁻¹ выше уровня ⁷F₆. Термы смешанной конфигурации 4f⁷5d выходят из взаимодействия d-электрона и группы эквивалентных электронов 4f⁷, которой соответствует глубоко расположенный уровень ⁸S_{7/2}. При взаимодействии d-электрона с подгруппой 4f-электронов возникают уровни различной мультиплетности. В результате электронной конфигурации 4f⁷(⁸S)5d свободного иона Tb³⁺ соответствует два мультиплета: ⁷D₅₋₁ со спиновым числом S = 3 и ⁹D₂₋₆ со спиновым числом S = 4 [19].

Отсутствие в спектрах ФЛ кристаллов Ga₂S₃:(Eu²⁺,Tb³⁺), активированных двумя типам РЗЭ полос излучения, соответствующих вышеупомянутым переходам 5d → ⁷F₆ и 5d → ⁷F₅ иона Tb³⁺, скорее всего, связано с передачей энергии от иона Tb³⁺ к Eu²⁺ [20–22]. Эта передача происходит, поскольку в указанных кристаллах низший возбужденный уровень 5d иона Tb³⁺ лежит несколько выше низшего возбужденного уровня 4f⁶5d иона Eu²⁺ (рис. 5).

На возбужденные электроны в конфигурации 5d иона Tb³⁺ гораздо сильнее влияет кристаллическое поле, чем на 4f-электроны иона Eu²⁺ (рис. 5), т.е. кристаллическое поле сильно снижает энергетическое положение возбужденных 5d-уровней, в результате чего электрон легко попадает на возбужденные уровни Eu²⁺, сильно расщепленные в кристаллическом поле. Далее происходит безызлучательный переход на люминесцирующий уровень и наблюдается переход 4f⁶5d → 4f⁷, сопровождающийся излучением иона Eu²⁺.

4. Заключение

На основе исследования спектров фотолюминесценции и кинетики излучения установлено, что в кристаллах Ga₂S₃:(Eu,Tb) при концентрациях 5% Eu₂O₃

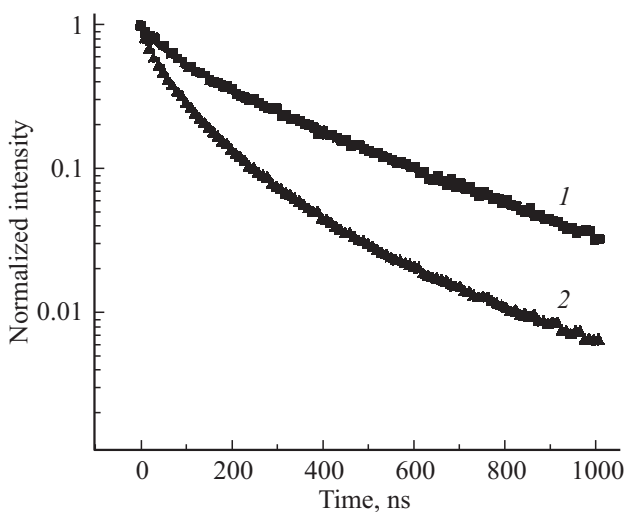


Рис. 4. Кинетика излучения кристаллов Ga₂S₃:Tb₂O₃ (1) и Ga₂S₃:(Eu₂O₃,Tb₂O₃) (2).

и 1% Tb₂O₃ происходит эффективная передача энергии от сенсбилизатора (иона Tb³⁺) к активатору (иона Eu²⁺), что подтверждается исчезновением излучения ионов Tb³⁺ и уменьшением времени жизни от 501 нс в Ga₂S₃:Tb₂O₃ до 134 нс Ga₂S₃:(Eu₂O₃,Tb₂O₃).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики — (грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/02/1).

Список литературы

- [1] S. Iida, T. Matsumoto, N.T. Mamedov, G. An, Y. Maruyana, A.I. Bairamov, B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, R.B. Dzhabbarov. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, pt 2 (7A), L857 (1997).
- [2] Б.Г. Тагиев, В.А. Джалилов, Т.А. Гюльмалиев, Г.М. Нифтиев, О.В. Тагиев, Ф.Б. Аскеров, Б.М. Иззатов, Я.Г. Талыбов. *Неорг. матер.*, **28** (12), 2269 (1992).
- [3] Б.Г. Тагиев, М.Г. Шахтагинский, В.А. Джалилов, Т.А. Гюльмалиев, Б.М. Иззатов, Г.К. Асланов, О.В. Тагиев, Я.Г. Талыбов. *Неорг. матер.*, **29** (10), 1392 (1993).
- [4] Б.А. Гейдаров. *Химия и химическая технология*, **51** (7), 14 (2008).
- [5] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [6] П.Г. Рустамов, И.Б. Бахтияров. *ЖНХ*, **22** (6), 1703 (1978).
- [7] И.Б. Бахтияров, П.Г. Рустамов, А.Н. Мамедов. *ЖНХ*, **16** (4), 2053 (1980).
- [8] А.Н. Георгобиани, Б.Г. Тагиев, О.В. Тагиев, Х.Б. Ганбарова. *Неорг. матер.*, **44** (6), 1 (2008).
- [9] А.М. Пашаев, Б.Г. Тагиев, О.В. Тагиев, Х.Б. Ганбарова. *ЖПС*, **78** (2), 289 (2001).
- [10] I.B. Bakhtiyarov, S.M. Nakhmetov, P.G. Rustamov, I.M. Niftiyev, O.B. Tagiev. *Phys. Status Solidi A*, **92**, K31 (1985).
- [11] Б.Г. Тагиев, О.В. Тагиев, Х.Б. Ганбарова. *Azerbaijan J. Phys.*, **XIX** (2), 92 (2013).
- [12] M. Sekita, Y. Miyarawa, S. Morita, H. Seiwo, Y. Sato. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2380 (1994).
- [13] Y. Tan, C. Shi. *J. Phys. Chem. Sol.*, **60**, 1805 (1999).
- [14] M.D. Shinn, W.A. Sibley. *Phys. Rev. B*, **29** (7), 3834 (1984).
- [15] J.O. Rubio, A.F. Minoz, C. Zaldo, H.S. Murrieta. *Sol. St. Commun.*, **65** (4), 251 (1988).
- [16] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (М., Высш. шк., 1982).
- [17] I. Ronot-Limousin, A. Garcia, C. Fouassier, C. Barthou, P. Benalloul. *J. Electrochem. Soc.*, **144** (2), 687 (1997).
- [18] G. Blasse. *Phys. Status Solidi B*, **55**, K131 (1973).
- [19] A. Rosendo, M. Flores, G. Cordoba, R. Rodriguez, R. Arroyo. *Mater. Lett.*, **57**, 2885 (2003).
- [20] В.М. Агранович, М.М. Галаник. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах* (М., 1978).
- [21] Н.В. Гапоненко, И.С. Молчан, А.А. Лючит, С.В. Гапоненко, В.Е. Борисенко. *Докл. БГУИР*, № 2, 132 (2004).
- [22] В.И.Бельий, И.А. Бадмаева. *Электронный журнал „Исследовано в России“*, 654 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Energy transmission from Tb³⁺ to Eu²⁺ in Ga₂S₃:(Eu²⁺, Tb³⁺) crystals

O.B. Tagiyev^{+,*}, Kh.B. Ganbarova⁺

⁺ Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Az-1143 Baku, Azerbaijan
^{*} Baku Branch of Lomonosov Moscow State University,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Photoluminescence within temperature range 77–300 K of Ga₂S₃ crystals activated both by separate ions and pairs of ions Eu²⁺, Tb³⁺ has been investigated. It is established that observed wideband photoluminescence of (Ga₂S₃)_{0.95}:(Eu₂O₃)_{0.05} crystals within the range 77–300 K with the maximum at 545 nm is related to the intracenter transitions 4f⁰5d–4f⁷ (⁸S_{7/2}) in Eu²⁺ ions but photoluminescence with maxima at 492, 544, 584, 625 and 680 nm in (Ga₂S₃)_{0.95}(Tb₂O₃)_{0.05} crystals is due to intracenter transition 5d → ²F_J (J = 6–4) of Tb³⁺ ions. It is shown that disappearance of Tb³⁺ ion photoluminescence bands in crystals (Ga₂S₃)_{0.94}(Eu₂O₃)_{0.05}(Tb₂O₃)_{0.01} is related to the transmission of excitation energy from Tb³⁺ ion to Eu²⁺ ion, i.e. Tb³⁺ ion is the photoluminescence sensitizer of Eu²⁺ ion.